

Polymere Netzwerke und übermolekulare Strukturen



**Prof. Dr.
Jens-Uwe Sommer**
Tel.: 0351 4658-750
sommer@ipfdd.de



**Jun.-Prof. Dr.
Sven Wießner**
Tel.: 0351 4658-468
wiessner@ipfdd.de

Durch die Vernetzung von Polymeren werden Flüssigkeitseigenschaften (Viskosität) mit Festkörpereigenschaften (Formbeständigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit) kombiniert. Eine zentrale Rolle in der übergreifenden experimentell-theoretischen Forschung auf diesem Gebiet spielt die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen der Netzwerkstruktur, ihrer Topologie und den resultierenden Materialeigenschaften. Darüber hinaus werden physikalische Vernetzungskonzepte, Selbstheilungsprozesse und Kristallisationsprozesse untersucht.

Das Verhalten von Füllstoffteilchen in der elastischen Matrix und ihre Strukturbildungsmechanismen kann durch Modelle der statistischen Physik beschrieben werden, wobei grundlegende Einblicke in thermodynamisch getriebene Füllstoffaggregationsprozesse in Abhängigkeit einer Reihe von aus anwendungstechnischer Sicht relevanten Randbedingungen möglich sind (Soft Matter 13, 2017). Hohe Magnetfelder können Strukturen aus magnetischen Füllstoffelementen erzeugen, welche nach der Vernetzung zu anisotropen Materialeigenschaften führen (Phys. Rev. E 95, 2017).

Eine interessante Frage ist, welches die kleinsten Skalen sind, auf denen elastische Eigenschaften nachweisbar sind. Ist z.B. eine einzelne Kette, die mit sich selbst vernetzt ist, bereits ein elastisches Netzwerk? In Simulationsarbeiten am Institut für Theorie der Polymere wurden die Eigenschaften dieser Ein-Ketten-Nanoteilchen untersucht.

Es konnten analytische Kriterien angegeben werden, unter denen derartige Nano-Netzwerke elastische Eigenschaften haben und unter Quellung formstabil bleiben. Hierbei wurde die Topologie des Einkettennetzwerkes ausgelesen und zur statistisch-thermodynamischen Beschreibung herangezogen, welche wiederum mit der Simulation verglichen werden konnte (Macromolecules 50, 2017).

In der Abteilung Elastomere wurden neue Konzepte für Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung funktionaler und smarterer Elastomere erarbeitet. Es konnte gezeigt werden wie temperaturgetriggerte Phasenumwandlungen geeigneter Füllstoffpartikel in einem Elastomer zur Implementierung

adaptiver mechanischer Werkstoffeigenschaften führen können, welche neue Möglichkeiten für die Entwicklung adaptiver Reifenmaterialien eröffnen (ACS Omega 2, 2017). Weiterhin wurden Fragestellungen aus der Prozessforschung elastomer-typischer Misch- und Verarbeitungsverfahren untersucht, um Prozesseinflüsse für die Struktur- und Eigenschaftsbildung von kovalent und thermoreversibel vernetzten Elastomeren aufzuklären.

Polymere Hydrogele können eingesetzt werden, um biologische Umgebungen zu imitieren. Der Arbeitsgruppe um Julian Thiele ist es gelungen, Effekte des „molecular crowdings“, welche für den Ablauf biochemischer Reaktionen essentiell sind, in einer zellfreier Umgebung mit Hilfe von künstlichen Hydrogelpartikeln zu implementieren (Macrom. Chem. & Phys. 218, 2017).

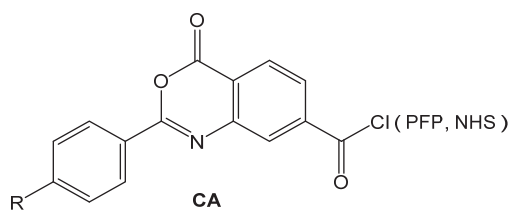
Polymere Netzwerke und übermolekulare Strukturen

Heterokomplementäre Kopplungsreaktionen zum Aufbau definierter Blockcopolymerer und Co-Netzwerke

Lothar Jakisch, Frank Böhme

Ausgehend von der Zielstellung, Kopplungsreaktionen an und zwischen unterschiedlichen Polymeren in Schmelze definiert ablaufen zu lassen, wurden in der Vergangenheit gezielt bi- und multifunktionelle Kopplungsreagenzien und Polymermodifikatoren im IPF entwickelt. Die Kombination von 2-Oxazolin-, N-Acyl-lactam- und 2-Phenylbenzoxazinongruppen in heterobi(tri,tetra)funktionellen Kopplungsreagenzien ermöglichte es u.a. Carboxyl- und Hydroxylgruppen selektiv mit Aminogruppen zu koppeln. Die Anwendbarkeit dieser Reaktionen konnte bei der Kettenverlängerung von Polyamiden sowie bei der Synthese segmentierter Multiblockcopolymerer und Pfropfcopolymerer erfolgreich erprobt werden (siehe [1] und dort zitierte Literatur).

In Weiterführung dieser Arbeiten wurden heterobifunktionelle Kopplungsreagenzien (CA, s. Schema 1) mit einer 2-Phenylbenzoxazinongruppe und einer Carbonsäurechlorid- bzw. Aktivestergruppe (Pentafluorphenylester PFP oder N-Hydroxysuccinimidester NHS) für eine stufenweise Kopplung in Lösung bzw. in Lösung und Schmelze getestet.



R = H, CH₃O(O)C, NO₂

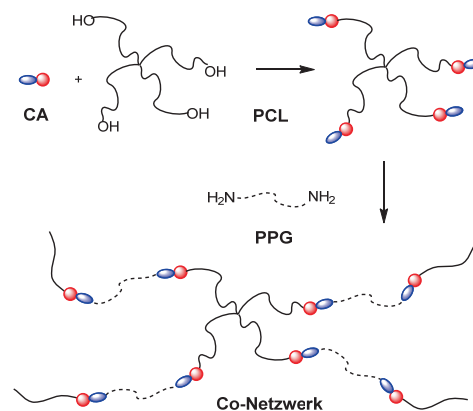
Schema 1:
Heterobifunktionelle Kopplungsreagenzien

Modellreaktionen mit niedermolekularen aliphatischen Aminen und Alkoholen zeigten eine hohe Selektivität der Kopplungsreaktionen in Lösung (¹H-NMR-Untersuchungen). Hydroxygruppen reagierten hierbei unter milden Bedingungen mit Carbonsäurechloridgruppen unter Erhalt der 2-Phenylbenzoxazinogruppen. Aminogruppen reagierten bei Raumtemperatur und äquimolaren Verhältnissen ebenfalls selektiv mit den Carbonsäurechlorid- bzw. den Aktivestergruppen.

Durch Einführung elektronenziehender Substituenten am Phenylring (z.B. Nitrogruppe) konnte die Reaktivität der Oxazinogruppe gegenüber aliphatischen Aminen unter Erhalt der Selektivität erhöht werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden für die Synthese von definierten Co-Netzwerken auf Basis von hydroxyterminierten 4-armigen Polycaprolacton(PCL)-Sternmolekülen und linearem, bisaminoterminiertem Polypropylen-glykol (PPG) genutzt. Hydroxyterminierte PCL-Sterne wurden mit carbonsäurechloridhaltigen CA zu oxazinoterminierten PCL-Sternen umfunktionalisiert und in einem zweiten Reaktionsschritt mit bisaminoterminiertem PPG in Lösung (Toluol, Rückfluss) und in Schmelze (150 °C) umgesetzt (s. Schema 2).

Bei der Umsetzung der Oxazinogruppen konnte in Lösung nur bei Verwendung des 4-Nitrophenyl-substituierten Kopplers ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht und damit definierte Netzwerke erhalten werden. In homogener Schmelze wurden generell höhere Umsätze im zweiten Reaktionsschritt erzielt.



Keywords
heterocomplementary
coupling reactions
block copolymers
co-networks

Schema 2:
Synthese der PCL/PPG-Co-Netzwerke

Die Netzwerkstruktur und Netzwerkeigenschaften wurden in Kooperation mit K. Saalwächter (Uni Halle) mittels Quellexperimenten und low field multiple-quantum (MQ) NMR untersucht. Hiermit konnten sowohl die erfolgreiche Netzwerkbildung als auch auftretende Netzwerkinhomogenitäten nachgewiesen werden [2]. Die Ergebnisse zeigten, dass die Synthese von definierten A₂B₄ Hybridnetzwerken durch heterokomplementäre Kopplungsreaktionen auf Basis der hier verwendeten Kopplungsreagenzien in Lösung und in homogener Schmelze möglich ist.

Polymere Netzwerke und übermolekulare Strukturen

Keywords
microgels
droplet microfluidics
cell-free biotechnology
cell biology
Leibniz Research Cluster

Die Untersuchungen zu definierten Co-Netzwerken sollen unter Mitwirkung weiterer Kooperationspartner in den nächsten Jahren fortgeführt werden.

Kooperation:
Prof. K. Saalwächter, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

- [1] H. Zhang, L. Jakisch, H. Komber, L. Häußler, B. Voit, F. Böhme: *Polymer* 79 (2015) 232-242.
- [2] L. Jakisch, M. Garaleh, M. Schäfer, A. Mordvinkin, K. Saalwächter, F. Böhme: *Macromol. Chem. Phys.* 2018, 219, 1700327.

Polymer material design by microfluidics inspired by cell biology and cell-free biotechnology

Julian Thiele

Dank mikrofluidischer Fabrikationstechniken können wir mikroskopische Polymerpartikel (Mikrogele) mit definierter Größe, Form, Porosität, Funktionalisierung, innerer Architektur sowie Sensitivität (gegenüber pH, Licht und Wärme) darstellen. Aufgrund der exakten Kontrolle über mechanische wie physikochemische Eigenschaften der Gele können diese als experimentelle Plattform zur Studie und Abbildung extra- wie intrazellulärer Strukturen und Funktionen genutzt werden. Beispielsweise können Stammzellen in Mikrogele mit definierter Elastizität verkapselt und ihr Differenzierungsverhalten manipuliert werden (*Biomater. Sci.* 2014, 2, 1661). Im Rahmen des Leibniz Research Clusters (LRC), einem Verbund aus fünf Nachwuchsgruppen innerhalb der Leibniz-Gemeinschaft am IPF, IPB, ISAS, HKI und INM, werden solche Mikrogele darüber hinaus als Plattform zur zellfreien Biosynthese pharmakologisch wie technisch interessanter Proteine und Enzyme (z.B. Antibiotika) eingesetzt – insbesondere solcher, die zelltoxisch und somit mit konventionellen zellbasierten Methoden bisher nicht verfügbar sind. Die Innovationskraft dieses Ansatzes zeigt sich u.a. darin, dass Mikrogele von komplexen Bioreaktionsmedien abgetrennt werden können und damit wiederverwendbar sind, sowie Reaktionsprodukte durch Einbau geeigneter Bindungspartner *in situ* in den Polymergelen konzentriert werden können. In diesem Zusammenhang wendet die Gruppe Polymere Mikro(bio)reaktoren (Leitung Dr. Thiele, NM) maßgeschneiderte Mikrogele zur Darstellung von Malonyl-CoA an. Bei Malonyl-CoA handelt es sich um einen teuren, jedoch essentiellen Baustein zur Synthese von Polyketiden, die ca. 30 % aller bekannter Naturstoffe ausmachen und somit eine wesentliche Rolle bei der Suche nach zukünftigen Arzneistoffen spielen. Hochspezialisierte Enzyme zur Darstellung des betreffenden Bausteins werden in Mikrogele immobilisiert, und deren physikochemischen sowie mechanischen Eigenschaften so manipuliert, dass optimale Bedingungen für Funktion und Aktivität des Enzyms gewährleistet sind. Auf diese Weise ermöglichen

Polymere Netzwerke und übermolekulare Strukturen

enzymfunktionalisierte Mikrogele eine energieeffiziente, ökonomische und individuell anpassbare Synthese neuartiger Naturstoffe in einer – bezüglich Größe, Form und Architektur – zellähnlichen Umgebung.

Sponsoren:

Bundesministerium für Bildung und Forschung, Biotechnologie 2020+ Strukturvorhaben „Leibniz Research Cluster“ Leibniz-Gemeinschaft, Seed-Funding Wirkstoffe: “Abiological catalysis by heme-carrying DNAzymes in DNA-polymer microgels (polyDNAcat)” Deutsche Forschungsgemeinschaft, GRK 1865 „Hydrogel-basierte Mikrosysteme“ Deutsche Forschungsgemeinschaft, Sachbeihilfe „Gene expression in microgels“

Kooperationen:

Dr. S. Girardo, DFG-Forschungszentrum für regenerative Therapien Dresden (CRTD)
 Dr. G. Cojoc, Biotechnology Center, TU Dresden (BIOTEC)
 Dr. V. Valiante, Leibniz-Institut für Naturstoff-Forschung und Infektionsbiologie – Hans-Knöll-Institut (HKI)
 Jun.-Prof. Dr. M. Weissenborn, Leibniz-Institut für Pflanzenbiochemie (IPB)
 Dr. J. Cui, Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM)
 Dr. E. Freier, Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften (ISAS)

[1] J. Thiele: Macromol. Chem. Phys. 2017, 218, 1600429.

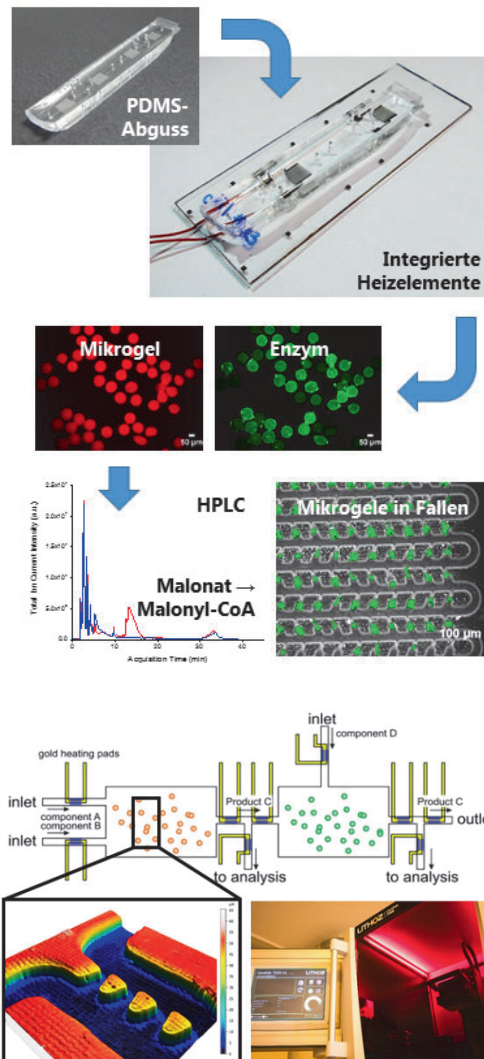


Abb. 1: Arbeitsschritte zur Durchführung enzymatischer Reaktionen in Polymermikrogelen. Von oben nach unten: Der Abguss eines Mikrokanalsystems wird zusammen mit Heizelementen auf einem Glassubstrat fixiert und enzymfunktionalisierte Mikrogele werden in die Kammern der Mikrofluidik-Chips eingebracht. Mittels HPLC-Analytik werden Reaktionsverlauf und -intermediate bestimmt.

Abb. 2: Mikroflusszelle mit integrierten, schaltbaren Elementen (Heizelemente, Ventile) zur Studie, Manipulation sowie Optimierung Mikrogele-verkapselter enzymatischer Reaktionen (oben). Die Mikrogele werden in maßgeschneiderten Fallen (unten links) immobilisiert, um eine Lokalisation und somit vereinfachte Detektion der komplexen Reaktionsprozesse zu ermöglichen. Die entsprechenden Mikroreaktoren/ Flusszellen werden zukünftig mittels hochauflösender Mikrostereolithographie (unten rechts) im neu gegründeten Leibniz-Applikationslabor „3D-Druck / Additive Fertigungsverfahren“ (Kontakt: thiele@ipfdd.de) hergestellt werden.

Polymere Netzwerke und übermolekulare Strukturen

Keywords
polyelectrolyte complexes
EPR spectroscopy
spin-labeling
dynamics

Influence of the nature of the ion pairs on the segmental dynamics in polyelectrolyte complexes

Uwe Lappan, Brigitte Wiesner, Ulrich Scheler

A spin label has been covalently attached to the weak polyanion poly(ethylene-*alt*-maleic acid) (P(E-*alt*-MA)) to study the segmental dynamics of the polyanion chain segments in polyelectrolyte complexes (PECs) formed with oppositely charged polycations by spin-label electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. This technique employs stable nitroxide radicals as spin labels. Rotational dynamics of such spin labels on time scales between 10 ps and 1 μ s can be characterized by continuous wave (CW) EPR spectroscopy. The dynamics of the spin labels is influenced by the restricted motion of the side group bearing the label and local polymer backbone motions at the point of the covalent attachment of the label.

Dispersions of PECs are interesting model colloids and have a wide range of applications in water treatment and surface modification. The properties of the PECs are governed by the dynamics of the intermolecular ion pairs that are created between the groups of the oppositely charged polyelectrolytes. The ion pairs act as temporary cross-links.

We have studied PECs of the spin-labeled polyanion P(E-*alt*-MA) with polycations such as poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC), linear poly(ethylenimine) (l-PEI) and poly(allylamine hydrochloride) (PAH) which differ in the chemical structure [1]. Fig. 1 shows the experimental spectra of PECs of P(E-*alt*-MA) with PDADMAC-100, l-PEI-100, and PAH-50 as examples.

Information about the dynamics is obtained by simulation and fitting the experimental spectra using the microscopic order/macrosopic disorder (MOMD) model of restricted rotational diffusion. Fig. 2 shows the rotational diffusion coefficient R_s characterizing the segmental mobility of the polymer backbone and the rotational diffusion coefficient R_l characterizing the internal rotation of the spin label. For the same polycation with different molecular weights the differences in both R_s and R_l are small, but for polycations with different chemical structures significant differences have been observed, especially for the coefficient R_s . The segmental mobility of the polyanion backbone in the

complexes decreases in the sequence PDADMAC > l-PEI > PAH. The nature of the ion pairs formed between the oppositely charged polyelectrolytes has a strong impact on the dynamics of the polyanion. The segmental mobility is assumed to be inversely related to the strength of the intermolecular ion pairing. We suppose that the ion-pairing strength decreases in the sequence PAH > l-PEI > PDADMAC because of increasing restrictions in mobility and accessibility of the charge carriers. Spin-label EPR provides a selective and sensitive method for the study of the local polymer dynamics.

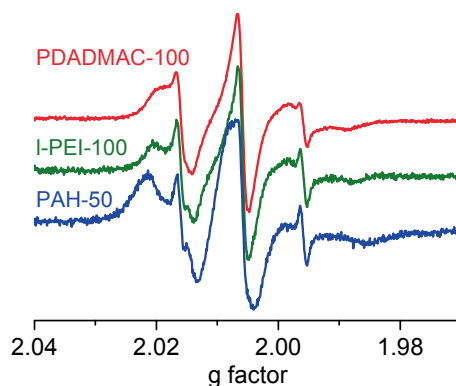


Fig. 1: Experimental EPR spectra of PEC dispersions composed of SL-P(E-*alt*-MA) and different polycations as indicated in the legend and measured at 293 K.

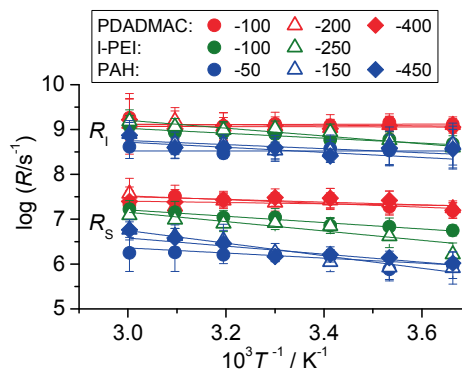


Fig. 2: Rotational diffusion coefficients R_s and R_l of the main component in the PEC dispersions for different polycations as indicated in the legend as a function of inverse temperature T^{-1} .

[1] U. Lappan, U. Scheler: *Macromolecules* 50 (2017) 8631-8636.

Polymere Netzwerke und übermolekulare Strukturen

Temperaturgetriggerte adaptive Verstärkung in Elastomeren

Tamil Selvan Natarajan, Klaus Werner Stöckelhuber, Mikhail Malanin, Klaus-Jochen Eichhorn, Petr Formanek, Uta Reuter, Sven Wießner, Gert Heinrich, Amit Das

Hydrophile vernetzte Elastomere, wie z.B. Epichlorhydrin-Ethylenoxid-Allyl-Glycidylether (GECO), können bis zu 40 Gewichtsprozent Wasser aufnehmen. Bei niedrigen Temperaturen kann ein Teil des aufgenommenen Wassers als verstärkender Füllstoff dienen, wenn das Wasser zu Eiskristallen gefriert. Es wurde eine detaillierte mechanistische Studie durchgeführt, in der erstmals eine mechanische Verstärkung durch Eiskristalle in weichen, vernetzten Elastomeren nachgewiesen werden konnte [1]. In DMA-Experimenten zeigt sich deutlich der verstärkende Charakter der sich bei Temperaturen unter 0°C bildenden Eiskristalle, während oberhalb des Gefrierpunktes das flüssige Wasser im Elastomer als Weichmacher wirkt (siehe Abb. 1). Obwohl durch den vernetzten Kautschuk eine große Menge Wasser aufgenommen werden kann, kann nur ein Teil dieser absorbierten Wassermoleküle (ca. 74% des Gesamtwassers) in Eiskristalle umgewandelt werden.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen Eiskristalle mit Größen im Submikronbereich bei ca. 400-700 nm (siehe Abb. 2). Offensichtlich sind diese im Kautschuk gebildeten Submikron-Eiskristalle durch eine schwache Wasserstoffbrückenbindung mit Sauerstoffatomen im GECO-Polymer direkt an die Polymerketten gebunden. Diese direkte Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung führt zu der beobachteten mechanischen Verstärkung der GECO-Elastomere. Das Konzept der temperaturgetriggerten Verstärkung kann auch durch andere Quellmedien, welche einen Phasenübergang aufweisen, wie z.B. Lösungen anorganischer Salze [2], umgesetzt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit können z.B. das Design von intelligenten adaptiven Reifenwerkstoffen mit situationsgeregelten Eigenschaften, wie Eisgriff, Nasshaftung und Rollwiderstand, inspirieren.

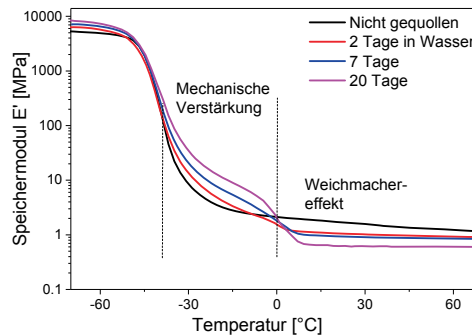
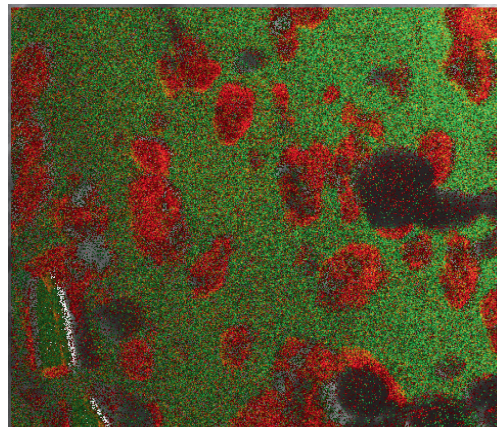


Abb. 1: Dynamisch-mechanische Analyse des hydrophilen Elastomers: Abhängig vom Quellgrad ist eine mechanische Verstärkung und ein Weichmachereffekt durch den Phasenübergang des Wassers zu beobachten.



Keywords
elastomers
filler
phase change
adaptive reinforcement

Abb. 2: Kryo-elektronenmikroskopische Aufnahme kombiniert mit energiegefilterter Abbildung (cryo-EFTEM) zeigt sauerstoffreiche Eiskristalle (rot) in kohlenstoffreicher Polymermatrix (grün).

- [1] T.S. Natarajan, K.W. Stöckelhuber, M. Malanin, K.-J. Eichhorn, P. Formanek, U. Reuter, S. Wießner, G. Heinrich, A. Das: ACS Omega 2 (2017) 363-371.
- [2] Deutsche Patentanmeldung DE 10 2016 209 098.4 und DE 10 2016 109 620.2

Polymere Netzwerke und übermolekulare Strukturen

Keywords
elastomers
filler
floculation
game theory

Füllstoffflokulation in Elastomeren und Spieltheorie

Klaus Werner Stöckelhuber, Amit Das, Sven Wießner, Gert Heinrich

Verstärkende Füllstoffe verleihen Elastomerwerkstoffen erst ihre spezifischen Eigenschaften. So hängen beim Autoreifen, einer der wichtigsten Anwendungen von Elastomeren, die Fahrsicherheit, der Kraftstoffverbrauch und die Haltbarkeit des Reifens wesentlich von eingesetzten Füllstoffen und deren Wechselwirkung mit den Kautschukpolymeren des Elastomers ab.

Hierbei spielen die Dispersion des Füllstoffs in der Kautschukmatrix, die Haftkraft zwischen Füllstoff und Polymer, sowie die Verhinderung der Re-Agglomeration des Füllstoffs, die als Füllstoffflokulation bezeichnet wird, eine ausschlaggebende Rolle. Gerade dieser in technischen Anwendungen unerwünschte Flokkulationsprozess führt zu der Ausbildung eines Füllstoffnetzwerks im Elastomer-material, welches für ein nichtlineares dynamisch-mechanisches Verhalten des Werkstoffs unter Belastung verantwortlich ist (sogenannter „Payne-Effekt“). Dies führt zu einer erhöhten Energiedissipation im Bauteil bei zyklischer Beanspruchung und bewirkt so beim Einsatz des Elastomers als Reifenmaterial einen erhöhten Kraftstoffverbrauch. Somit kommt der Beherrschung und Steuerung der Füllstoffflokulation eine enorme volkswirtschaftliche Bedeutung zu [1].

Aus der mathematischen Spieltheorie und aus der Soziologie ist ein allgemeiner Segregationsmechanismus bekannt, welcher 1971 von Thomas Schelling (Alfred-Nobel-Gedächtnispreis für Wirtschaftswissenschaften 2005) entwickelt wurde. Schelling modellierte dabei in einem einfachen Schachbrettmodell die Ansiedlung von Menschen binärer Gruppen (z. B. Hautfarbe, Religion etc.) und leistete

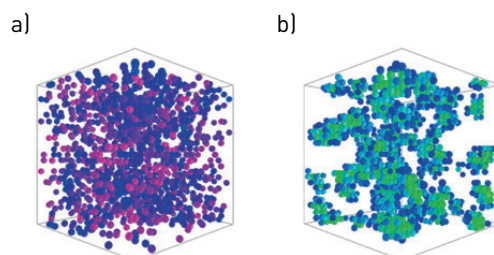
damit Pionierarbeit für ein Forschungsgebiet, das später als „agentenbasierte Modellierung“ bekannt wurde. Bei dieser Art einer Modellierung haben viele kleine Einheiten (Agenten) Entscheidungs- oder Handlungsmöglichkeiten. Das System-Verhalten resultiert dann aus dem Verhalten der einzelnen Agenten. Bisherige Anwendungen fand man bei komplexen Systemen, evolutionärer Programmierung oder zellulären Automaten. Die Motivation der Segregation am Beispiel der Menschengruppen ist dabei der Wunsch des Einzelnen, keine Minderheit im Umfeld der anderen Gruppe zu sein.

Dieser allgemeine Entmischungsansatz aus Soziologie und Spieltheorie kann überraschenderweise auch auf die Flokkulation von Füllstoffpartikeln in Polymeren angewendet werden [1]. Hier dient der Unterschied der Adhäsionsenergien zwischen Polymerphase und Füllstoff als treibende Kraft der Segregation der Feststoffpartikel von der Polymermatrix, welcher aus ihren physikochemischen Oberflächenenergien berechnet werden kann [3].

In einer auf dem Schellingschen Segregationsmodell beruhenden Simulation in einer agentenbasierten Softwareumgebung [4] können Flokkulationsmechanismen in Abhängigkeit von thermischer Energie, volumetrischem Füllstoffgehalt, Oberflächenenergien oder der Vorgeschichte des Systems studiert und analysiert werden.

- [1] K. W. Stöckelhuber, S. Wießner, A. Das, G. Heinrich: *Soft Matter*, 13 [2017] 3701-3709.
- [2] T. C. Schelling: *Micromotives and macrobehavior*, W. W. Norton & Company, Inc., New York London, 1978.
- [3] K. W. Stöckelhuber, A. Das, R. Jurk, G. Heinrich: *Polymer* 51, [2010] 1954-1963.
- [4] U. Wilensky: *NetLogo*. <http://ccl.northwestern.edu/netlogo/>. Center for Connected Learning and Computer-Based Modeling, Northwestern University, Evanston, IL.

Abb. 1:
a) Zufällig dispergierte Füllstoffpartikel in einer Elastomer-matrix (Simulation von 10% volumetrischen Füllstoffgehalt, die Farben symbolisieren unterschiedliche Energien der Partikel, abhängig von der Zahl ihrer Nachbarn)
b) Flokkulationsstruktur mit Ausbildung eines Füllstoffnetzwerks durch Segregation nach Schellings Segregationsmodell



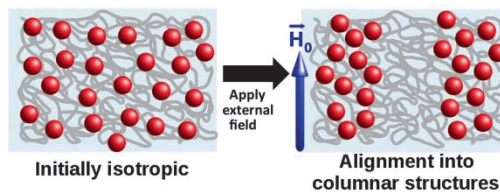
Polymere Netzwerke und übermolekulare Strukturen

Elongated microstructures in magneto-sensitive elastomers: A dipolar mean field model

Dirk Romeis, Vladimir Toshchevikov, Marina Saphiannikova

In modern technologies the development of more complex and advanced materials is required. Especially the class of applied materials with adaptive or controllable properties receive great attention in recent research. Such type of materials open completely new and fascinating possibilities in material engineering and technological implementations since they allow to modify the effective material behavior in response to changes of the application procedure or the external conditions. Magneto-sensitive elastomer (MSE) is one of the best representative of an applied field-controllable material with magnetically switchable properties. Basically, MSEs consist of magnetizable particles embedded into a soft polymer matrix, which is capable of finite deformations. Upon applying an external magnetic field the interactions among the particles are activated and an MSE sample can become macroscopically deformed. This effect is denoted as the magnetostrictive response. Additionally, the MSE sample changes its viscoelastic properties considerably. This phenomenon is denoted as the magnetorheological effect. Due to their complex multiscale material structure, MSEs represent a challenging system from the experimental as well as from the theoretical point of view. Previously, it could be shown [1] that the effective material behavior of MSEs is determined by two independent factors: a macroscopic effect due to the initial form of the sample and a microscopic effect which accounts for the local arrangements of the magnetizable particles. This microstructure effect is very sensitive to slight positional changes of the particles. Since a detailed information about the particle distribution is not accessible, we developed a dipolar mean field approach [2], in which the microstructure is characterized by continuously varying density fields. Qualitatively, the theory predicts that an MSE sample prepared with an isotropic particle distribution always elongates in direction of the applied field. Comparison of the theory predictions with detailed micro-scale continuum simulations, carried out by

our partners at TU Dresden, shows an excellent quantitative agreement for random isotropic particle distributions [3]. In contrast, if an MSE sample is cross-linked in the presence of a magnetic field, the particles are found in columnar-like structures oriented parallel to the applied field. The structure alignment in external field is sketched in Fig. 1.



Keywords
magnetorheological elastomers
mechanical properties
composites
microstructures

Fig. 1: Sketch of the particle alignment into elongated micro-structures

In this case the theory predicts a versatile deformation behavior which depends on the sample form, e.g. oblate- or prolate-shaped, the diameter of the columns with respect to the particle size and the number density of the columnar structures within the specimen. The application of a magnetic field can result in an enhanced elongation or even in a contraction in direction of the applied field. In Fig. 2 the deformation behavior in external field is depicted schematically. Due to the fast numerical implementation of the approach, we are able to consider large ranges of the parameter set and obtain a comprehensive picture for the magnetostriction effect of MSEs.

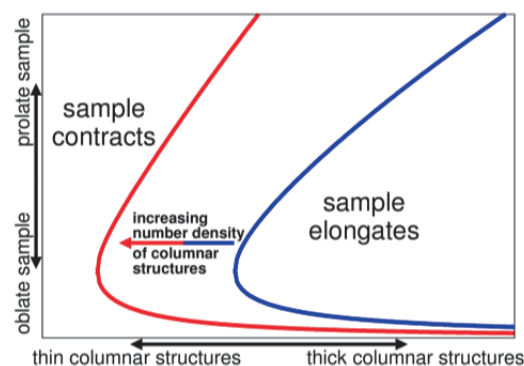


Fig. 2: Diagram of the expected deformation behavior

Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft,
Schwerpunktprogramm 1713

Polymere Netzwerke und übermolekulare Strukturen

Keywords
nanoparticle
polymer chains
crosslinking
swelling
scaling

Cooperation:
Prof. M. Kästner, Technische Universität
Dresden
Prof. E. Kramarenko, Lomonosov Moscow
State University, Russia

Swelling behavior of single-chain polymer nanoparticles

Hauke Rabbel, Patrick Breier,
Jens-Uwe Sommer

- [1] D. Ivaneyko, V. Toshchevnikov, M. Saphiannikova, G. Heinrich: *Soft Matter*. 10 [2014] 2213-2225.
- [2] D. Romeis, V. Toshchevnikov, M. Saphiannikova: *Soft Matter* 12 [2016] 9364-9376.
- [3] D. Romeis, P. Metsch, M. Kästner, M. Saphiannikova: *Physical Review E* 95 [2017] 042501.

Cross-linking a single polymer chain with itself can lead to soft nanoparticles with well-defined properties. We have studied such single-chain nanoparticles (SCNP) obtained by cross-linking of flexible chains in good and in poor solvents using Monte Carlo simulations. In particular we have derived a theoretical framework which describes consistently the behavior of single-chain nanoparticles, and which relates the cross-link topology with the structure and the swelling behavior of the nano-particles. Our simulations have shown that only SCNP obtained from crosslinking in poor solvents can become compact, and that those SCNP preserve their shape during swelling in good solvents only if a critical cross-linking probability per monomer is reached. In this case the Flory-Rehner model, which was originally developed for swelling of polymer networks, describes the swelling of SCNP too. In particular we have shown that the cross-over from the a compact network-like particle to a fluffy chain-like structure scales with a characteristic crosslink probability per monomer $f_c \sim N^{-2/3}$, where N denotes the number of Kuhn segments in the precursor chain. For a schematic picture, see Fig.1.

In the case of non-compact swelling, or unfolding, of the structure during swelling we obtain a good theoretical description using a mean-field model. Here, we took into account the cross-linking topology by means of the connectivity matrix of the cross-linked chain. The key property of the crosslink topology is the ideal squared radius of gyration given by

$$R_0^2 = \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{\lambda_i} \quad (1)$$

Where λ_i denote the eigenvalues of the connectivity matrix taking into account all bonds along the chain and the crosslinks (we assume that the Kuhn length of the monomers defines the length unit). The summation extends over all non-zero eigenvalues. A mean-field argument leads to a central relation relation for the radius of gyration in the swollen state in the form of

Polymere Netzwerke und übermolekulare Strukturen

$$R_{gf}^2 \sim N^{2/5} R_0^{8/5} \quad (2)$$

The crossover between the two regimes can consistently be described using a scaling argument: If the unperturbed size of the SCNP, R_0 , is smaller than a maximally compact object, i.e. $R_0 < N^{1/3}$, the Flory-Rehner model should become valid. This leads us to the conjecture of the scaling variable

$$x = R_0 / N^{1/3} \quad (3)$$

which controls the behavior of SCNP in the general case spanning all values of the crosslink-density. This can be written using a scaling functions, $g(x)$, to predict the behavior of the swollen SCNP

$$R_g / R_{gf} = g(x) \quad (4)$$

In Fig. 2 we present all simulation data in the corresponding scaling plot which display a good agreement with our predictions. While the limiting cases of the scaling-function, $g(x)$, can be obtained analytically, the simulation data provide the full functional form. The characteristic crosslink density where the transition between both regimes occurs, $x \simeq 1$, can also be given as $f_c \sim N^{-2/3}$, provided the precursor chains are long enough.

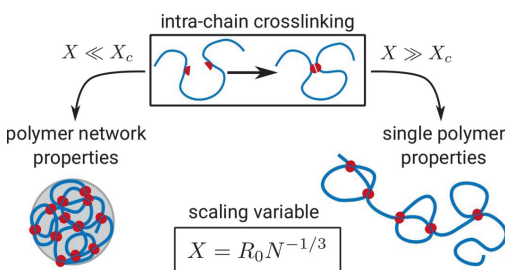


Fig.1: Crosslinking of single chains with themselves can lead to compact nano-sized networks. The crossover for the single chain properties from compact to unfolded depends on a characteristic cross-link density and is give by a scaling variable x , for a discussion see the text.

To conclude we have provided a theoretical model which can explain the swelling properties of SCNP obtained from crosslinking in poor solvents, and which identifies and quantitatively predicts two regimes of compact and non-compact SCNP.

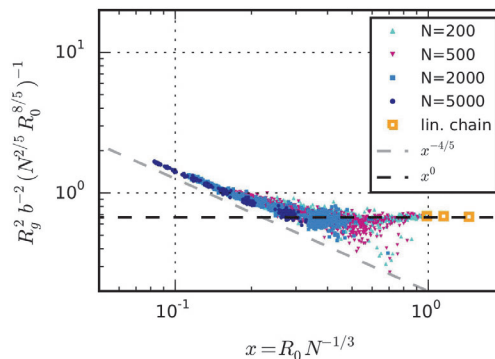


Fig. 2: Scaling plot for the radius of gyration of SCNP. The abscissa is the ratio of the ideal size of the connected structure and the extension of a maximally collapsed coil. Small values of x corresponds to unfolded structures in the swollen state, while large values are in good agreement with the behavior of shape-preserving networks, see also Fig.1. The ordinate is the radius of gyration divided by the prediction of its value according to the mean-field model for unfolding structures, see Eq.(2). The slope (gray dashed line) is the predicted value of $-4/5$ from our theory.

- [1] H. Rabbel, P. Breier and J-U. Sommer: *Macromolecules* 50, 7410 (2017).